

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-240830

(43)Date of publication of application : 04.09.2001

(51)Int.Cl.

C09J133/06  
C09J 7/02

(21)Application number : 2000-050941

(71)Applicant : SAIDEN CHEMICAL INDUSTRY CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2000

(72)Inventor : MIDORIKAWA AKIRA  
OGAWA HIROSHI

## (54) ADHESIVE COMPOSITION AND SURFACE PROTECTIVE FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition for surface protective film having a moderate peel strength and causing a slight change with time without fouling the adherend surface during peeling and further, without causing a blistering or a tunneling phenomenon during heat treatment.

SOLUTION: This adhesive composition is obtained by adding (B) a metal chelate compound and (C) an isocyanate compound to (A) an acrylic copolymer comprising (1) an alkyl (meth)acrylate having a  $\geq 4$ C alkyl group, (2) a copolymerizable monomer containing amide group and (3) a copolymerizable monomer containing hydroxyl group.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (1) The binder constituent for surface-protection films which comes to contain metal chelate compound (B) and an isocyanate compound (C) in the acrylic copolymer (A) with which the carbon number of an alkyl group consists of 0.1 - 10 % of the weight of monomers which contain the monomer 0.1 containing 85 - 99.8 % of the weight of four or more acrylic-acid (meta) alkyl ester, and (2) amide groups which can be copolymerized - (3) hydroxyl groups 5% of the weight, and which can be copolymerized.

[Claim 2] The binder constituent given [ given metal chelate compound (B) is 0.01 - 2 weight section ] in the 1st term of a claim the addition of metal chelate compound (B) and an isocyanate compound (C) is [ a given isocyanate compound (C) ] 0.1 - 5 weight section in solid content to the solid content 100 weight section of an acrylic copolymer (A) at solid content, respectively.

[Claim 3] The surface-protection film which uses a binder constituent given in which term of the 1st term of a claim thru/or the 2nd term for protection of the plastic metallurgy group product which it comes to apply to plastic film.

---

[Translation done.]

## \*NOTICES\*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface-protection film which applied the binder constituent for surface-protection films excellent in the moderate adhesive strength suitable for protection of a plastic metallurgy group product, and detachability, and this constituent. Especially the surface-protection film of this invention can be used for a polarization film, a plastic sheet, home electronics, and an automobile pan as surface-protection films, such as electronic equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, as a binder for surface-protection films for protecting a plastic sheet metallurgy group product etc., many acrylic binders are used from the point of weatherability or transparency. The thing over which the binder constituent to which copolymerization of an acrylic-acid (meta) alkyl ester monomer and the monomer containing functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, and an epoxy group, was carried out as an acrylic binder was made to construct a bridge by the poly isocyanate compound, melamine resin, the epoxy resin, metal chelate compound, etc. is used. In these acrylic binder, the early stages of pasting, and in order pass, lessen the difference of the peel strength at the time, to raise removability, to control \*\*\* to adherend and to lose the contamination to the adherend front face after exfoliation further, it is common to set up cohesive force highly, using a cross linking agent mostly.

[0003] However, in an acrylic binder, when a bridge formation degree is only made high and peel strength is lowered, blistering and the phenomenon of tunneling happen by contraction of the gas which occurs from the moisture of the front face of the adherend by the heat-treatment after pasting, and the interior of adherend, or a base material film etc. although what is necessary is to lessen the amount of the curing agent used, to lower a bridge formation degree, and just to raise wettability, in order to prevent these phenomena — however — therefore, since a bridge formation rate became slow, heating aging of the binder coating article needed to be carried out, and it needed to be recuperated at the room temperature for a long period of time. An inventory increases or this has problems, like time for delivery is overdue.

[0004] Many means have been examined in order to solve those things. For example, in JP,63-130686,A, the binder constituent which comes to add a metal chelate to the copolymer of acrylic-acid alkyl ester and a hydroxyl-group content ethylene nature partial saturation monomer is indicated. In JP,64-185,A, the binder constituent which comes to add metal chelate compound and an isocyanate compound to the acrylic copolymer which uses acrylic-acid (meta) hydroxyalkyl ester and acrylic-acid alkyl ester as a monomer component is indicated. In JP,2-292382,A, the pressure sensitive adhesive constituent which comes to add a cross linking agent (a polyfunctional isocyanate compound and polyfunctional epoxy compound) to the acrylic copolymer obtained by copolymerizing the functional-group monomer and acrylic-acid (meta) alkyl ester system monomer containing an amide group is indicated. All have a slow bridge formation rate and have the fault which needs a long curing period.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is offering the binder constituent for surface-protection films without the contamination to the adherend front face after exfoliation with little moderate peel strength and a change with time which has neither blistering at the time of heat-treatment, nor the phenomenon of tunneling further.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above technical problem, a bridge formation rate is quick, and the binder constituent which consists of a specific bridge formation method containing an amide functional group could shorten the curing period, and artificers resulted the early stages of pasting, that pass and the difference of the peel strength at the time decreases, and that there was no contamination to the adherend front face after exfoliation in header this invention further.

[0007] The carbon number of (1) alkyl group this invention 85 - 99.8 % of the weight of namely, four or more acrylic-acid (meta) alkyl ester, (2) 5% of the weight to the acrylic copolymer (A) which consists of 0.1 - 10 % of the weight of monomers containing the monomer 0.1 containing an amide group which can be copolymerized - (3) hydroxyl groups which can be copolymerized It is a thing containing metal chelate compound (B) and an isocyanate compound (C). Further The addition of metal chelate compound (B) and an isocyanate compound (C) receives the solid content 100 weight section of an acrylic copolymer (A). It is the binder constituent metal chelate compound (B) carries out by solid content, and 0.01 - 2 weight section and an isocyanate compound (C) come to carry out 0.1-5 weight section content by solid content, respectively. Furthermore, it is the surface-protection film used for protection of the plastic metallurgy group product which applied this binder constituent to plastic film.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the configuration of this invention is explained in detail. Four or more, preferably, the acrylic-acid (meta) alkyl ester used for this invention is the thing of 4-14, and is specifically an ester compound of the alkyl alcohol of carbon numbers 4-14, and an acrylic acid (meta) which has butyl, a pentyl radical, a hexyl group, an undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, and a tetradecyl radical, and at least two or more sorts of carbon numbers of an alkyl group can use it, using it together. In

addition, an alkyl group can be used also by the straight chain or branched chain. When there is less amount of this acrylic-acid acrylic ester used than 85 % of the weight, peel strength tends to produce the float from adherend, and peeling low.

[0009] The monomer containing the amide group used for this invention which can be copolymerized is a monomer which has amide association, and makes an important role intramolecular in this invention. That is, it is a functionality monomer required when a cross linking agent is added, in order a bridge formation rate is quick, and a curing period becomes short and to abolish blistering at the time of heat-treatment, and generating of tunneling further. The monomer containing an amide group which can be copolymerized specifically Acrylamide, N, and N-dimethyl (meta) acrylamide, (Meta) N and N-diethyl (meta) acrylamide, N-isopropyl (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, an N-BINIRU 2-pyrrolidone, N-BINIRU 2-piperidone, an N-BINIRU 3-morpholine, diacetone (meta) acrylamide, etc. were mentioned, and it was chosen out of these groups — at least one or more sorts can be used. The amount of the monomer used containing an amide group which can be copolymerized is 0.1 – 5 % of the weight. When there is less the amount used than 0.1 % of the weight, when a cross linking agent is added, a bridge formation rate is slow, and a long curing period is needed. When there is more the amount used than 5 % of the weight, it tends to produce gelation and a cross linking agent is used at the time of manufacture of a binder, pot life is short, cohesive force also becomes high too much, and peel strength falls and it causes blistering and tunneling.

[0010] 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, caprolactone denaturation (meta) acrylate, polyethylene-glycol (meta) acrylate, polypropylene-glycol (meta) acrylate, etc. were mentioned, and, specifically, the monomer containing the hydroxyl group used for this invention which can be copolymerized was chosen from these groups — at least one or more sorts can be used. The amount of the monomer used containing a hydroxyl group which can be copolymerized is 0.1 – 10 % of the weight. When there is less the amount used than 0.1 % of the weight, when a cross linking agent is added, sufficient cohesive force is not acquired, but the peel strength especially at the time of an elevated temperature becomes high, and the \*\* arrival of a paste happens to adherend by cohesive failure. When there is more the amount used than 10 % of the weight, at the time of manufacture of a binder, about gelation, when a lifting and the cross linking agent which becomes empty are added, pot life is short, cohesive force becomes high too much, and peel strength falls.

[0011] The metal chelate compound (B) used for this invention has desirable acetylacetone metal chelate compound, and nickel, aluminum, chromium, iron, titanium, zinc, cobalt, manganese, copper, tin, a zirconium, etc. can be used for it as a metal. Specifically, the second iron tris acetylacetone, aluminum tris-acetylacetone, an aluminum monoacetyl acetone screw (ethyl acetoacetate), aluminum tris (ethyl acetoacetate), etc. are mentioned. The addition of this metal chelate compound (B) is 0.01 – 2 weight section in solid content to the solid content 100 weight section of an acrylic copolymer (A). It is 0.02 – 1 weight section preferably. If there are few the additions than the 0.01 weight section, sufficient bridge formation effectiveness will not be acquired. If the addition exceeds 2 weight sections, pot life is short, cohesive force will also become high too much, and peel strength will fall and it will cause blistering and tunneling.

[0012] The isocyanate compound (C) used for this invention can use the general-purpose isocyanate which has two or more isocyanate radicals for intramolecular. Specifically, tolylene diisocyanate, xylenediisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isopropyl diisocyanate, the prepolymer that denaturalized from these can be used. especially — a hexamethylene di-isocyanate system and an isopropyl diisocyanate system —less — yellowing — a type is desirable. This isocyanate compound (C) is required in order to prevent the fall of the heat-resistant cohesive force which is the weak spot of a copolymer where the bridge was previously constructed by metal chelate compound (B), and adhesive strength, and the fall of the cohesive force under heat and high humidity. The addition of an isocyanate compound (C) is 0.1 – 5 weight section in solid content to the solid content 100 weight section of an acrylic copolymer (A). It is 0.5 – 3 weight section preferably. If there are few the additions than the 0.1 weight section, the adhesive strength of the pressure sensitive adhesive sheet after heating and the cohesive force at the time of heat and high humidity will decline, if the addition exceeds 5 weight sections, bridge formation will progress too much and the peel strength of a pressure sensitive adhesive sheet will fall.

[0013] The peel strength when sticking the sample sheet after carrying out coating of this binder to polyester film and recuperating oneself for seven days in 23 degrees C and 65%RH on a stainless plate is 3.92 – 58.8 N/m (it measures according to JIS Z0237 adhesive tape and an adhesion-TO test method), and the binder constituent of this invention has further the description which is less than 2.5 to 3.0 times of the peel strength before the peel strength after 90 degrees C and 2-hour heat-treatment heating. When peel strength is lower than 3.92 N/m, it is easy to produce the float from adherend, and peeling. When exceeding 58.8 N/m, in case a protection film is removed, adherend is polluted, or the workability at the time of removing worsens. Moreover, when becoming the cause of blistering or tunneling in being [ before the peel strength after 90 degrees C and 2 hour heat-treatment heating ] lower than 2.5 to 3.0 times, and exceeding 2.5 to 3.0 times practically preferably, removability is inferior and there is a possibility of polluting adherend.

[0014] Although the curing period on seven – the 10th was required conventionally, the binder constituent of this invention will reach the steady engine performance in the curing period for about three days. When care of health is inadequate, in the holding power trial of the performance test of a binder, it results in causing fall or gap for a short time. Therefore, a curing period can be presumed by holding power trial. When the holding power examining method is explained, the pressure sensitive adhesive sheet which carried out coating of the binder constituent to polyester film, and obtained it is left in 23 degrees C and 65%RH, and it is JIS. According to Z0237 adhesive-tape pressure sensitive adhesive sheet test method, the gap of the fall time amount for less than 60 minutes or 60 minutes after is measured under 80 degrees C and 1kg load.

[0015] Although the acrylic copolymer (A) which consists of a monomer containing the acrylic-acid (meta) alkyl ester of this invention and an amide group which can be copolymerized, and a monomer containing a hydroxyl group which can be copolymerized can be manufactured by the usual bulk polymerization, solution polymerization, the suspension polymerization, an emulsion polymerization, etc., it is solution polymerization preferably. As a polymerization solvent, the usual organic solvents, such as ethyl acetate, toluene, a hexane, and an acetone, can be used. Moreover, oil solubility initiators, such as azobis compounds, such as peroxides, such as benzoyl peroxide and lauroyl peroxide, azobisisobutyronitril, and azobisvaleronitrile, can be used for the polymerization initiator used for a polymerization.

[0016] Various things may be blended if needed in order to adjust the adhesiveness of the acrylic copolymer (A) of this invention. As an example used for combination, tackifiers, such as a terpene system, a terpene phenol system, a cumarone indene system, a styrene system, a rosin system, a xylene system, a phenol system, and a petroleum system, melamine resin, an AMIN epoxy resin, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a bulking agent, a pigment, etc. are mentioned.

[0017] The binder constituent of this invention is applied to various plus tech film base materials, and a surface-protection film is obtained. As a base material, films or these complex films, such as polyethylene, polypropylene, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyester, a polyvinyl chloride, a polycarbonate, a polyamide, and polystyrene, etc. can be used. It precedes applying a binder, and since adhesion is raised, it can be used by performing corona treatment etc. on the surface of plastic film. Moreover, the plus tech film by which-backing was carried out with a silicon remover, urethane, silicon acrylic resin, etc. can be used. Furthermore, the applied plus tech film can also protect an adhesive layer with a general-purpose silicon releasing paper, a silicon exfoliation film, etc.

[0018] Coating of the binder constituent of this invention can be carried out with the coater usually used, for example, a roll coater etc. Although coverage changes with applications used, it is usually 5-300 micrometers as coating thickness.

[0019]

[Example] Hereafter, this invention is not restricted by this although this invention is explained in detail in an example. In addition, especially, that it is with the section or % in an example and the example of a comparison shows weight section or weight %, as long as there is no notice.

[0020] The example 1 (acrylic copolymer A-1) of manufacture

The ethyl-acetate 90 section, the 2-ethylhexyl acrylate 60 section, the butyl acrylate 36.5 section, the 2-hydroxyethyl acrylate 3 section, the acrylamide 0.5 section, and the polymerization initiator azobisisobutyronitril 0.2 section are taught after enclosing nitrogen gas with the reactor equipped with an agitator, a thermometer, a reflux condenser, and nitrogen installation tubing. It reacts at the reflux temperature of ethyl acetate for 7 hours, stirring. After reaction termination, the toluene 95 section is added and it cools to a room temperature. The acrylic copolymer A-1 which are viscosity 4,500 mPa-s and 35.0% of solid content was obtained.

[0021] The examples 2-9 (acrylic copolymer A-2 to A-9) of manufacture

The acrylic copolymer A-2 to A-9 was completely similarly obtained except changing the class and amount of a monomer by the same approach as the example 1 of manufacture, as shown in Table -1 and -2.

[0022]

[Table 1]

		表-1				
		製造例A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
単量体組成物	LMA	-	36.5	-	96.5	-
	2EHA	60	60	83.8	-	80
	BA	36.5	-	-	-	16
	2HEA	3	3	6	0.5	0.5
	AM	0.5	0.5	0.2	3	-
	DAAM	-	-	-	-	3.5
	AAc	-	-	-	-	-
合計(%)		100	100	100	100	100
粘度(mPa-s)(30°C)		4,500	1,200	3,100	800	3,100
固形分(%)		35.0	34.5	35.0	33.0	34.9

[0023]

[Table 2]

		表-2			
		製造例A-6	A-7	A-8	A-9
単量体組成物	LMA	-	-	-	-
	2EHA	60	60	60	60
	BA	37	37	37	27.9
	2HEA	3	-	-	12
	AM	-	3	-	0.1
	DAAM	-	-	-	-
	AAc	-	-	3	-
合計(%)		100	100	100	100
粘度(mPa-s)(30°C)		4,800	5,800	9,200	8,000
固形分(%)		34.8	35.0	34.7	32.9

[0024] The following cable address showed the class of monomer constituent among Table -1 and -2.

LMA : lauryl methacrylate 2EHA : 2-ethylhexyl acrylate BA : Butyl acrylate 2HEA : 2-hydroxyethyl AKURI root AM : Acrylamide DAAM : Diacetone acrylamide AAc : Acrylic acid [0025] aluminum tris acetyl ASENETO ( trade name aluminum chelate A by Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) which is metal chelate compound as a cross linking agent to the solid content 100 section of the acrylic copolymer A-1 with which example 1 example 1 was acquired in the example 1 of manufacture — the biuret type (Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make trade name duranate 24A-100) 1.0 section of the hexamethylene di-isocyanate which is an isocyanate compound further was added the 0.5 sections, and it fully mixed and obtained. Coating was carried out to the polyester film of 25-micrometer thickness so that the thickness after drying the obtained binder constituent for 60 seconds with a 90-degree C dryer might be set to 25 micrometers (dry). The polyester film separator of 38-micrometer thickness by which the silicone coat was carried out was hit after desiccation, and the surface-protection film was produced. As a result was shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment was the peel strength of 20 minutes after, and moderate reinforcement at 90 degrees C. Furthermore there was also no blistering and removability was also good. In the holding power trial 1, 3, and 7 days after after coating, since all do not have gap, a bridge formation rate is quick and it turns out that it is the binder constituent which does not need a long curing period.

[0026] Example 2 example 2 obtained the surface-protection film completely like the example 1 except having changed the isocyanate compound of the cross linking agent of an example 1 into TORIRE gin isocyanate ( trade name coronate L by Japan polyurethane incorporated company), and having used it the 2 sections. As a result was shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment was the peel strength of 20 minutes after, and moderate reinforcement at 90 degrees C. Furthermore there was also no blistering and removability was also good. A holding power trial to the bridge formation rate was quick, and it was the binder constituent which does not need a long curing period.

[0027] Example 3 example 3 obtained the surface-protection film completely like the example 1 except changing the addition of the cross linking agent of an example 1. As a result was shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment was the peel strength of 20 minutes after, and moderate reinforcement at 90 degrees C. Furthermore there was also no blistering and removability was also good. A holding power trial to the bridge formation rate was quick, and it was the binder constituent which does not need a long curing period.

[0028] Four to example 7 examples 4-7 used the same cross linking agent as an example 1 for the acrylic copolymer A-2 to A-5 obtained in the examples 2-5 of manufacture, and obtained the surface-protection film by the same approach. As a result was shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment was the peel strength of 20 minutes after, and moderate reinforcement at 90 degrees C. Furthermore there was also no blistering and removability was also good. It is binder constituent \*\*\*\*\* without a holding power trial to a bridge formation rate is quick and needing a long curing period.

[0029] The example 1 of example of comparison 1 comparison obtained the surface-protection film like the example 1 except using only the 1 section only of aluminum tris-acetylacetonate which is a metal chelate among the cross linking agents of an example 1. As shown in Table -3, the peel strength of the result after 2-hour heat-treatment was too strong at the peel strength of 20 minutes after, and 90 degrees C, it was inadequate, and was what \*\* arrival is accepted in the whole surface and cannot use removability as an object for surface-protection films, either. [ of bridge formation ]

[0030] The example 2 of example of comparison 2 comparison obtained the surface-protection film like the example 1 except using only the 2 sections only of hexamethylene di-isocyanate which is an isocyanate compound among the cross linking agents of an example 1. As shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment was strong at the peel strength of 20 minutes after, and 90 degrees C, and \*\* arrival was accepted by the result. Bridge formation was still slower, the long curing period was required, and it was what cannot be used as an object for surface-protection films.

[0031] The example 3 of a comparison - the examples 3-6 of 6 comparisons obtained the surface-protection film by the same approach using the same cross linking agent as an example 1, and the same amount to the acrylic copolymer A-6 to A-9 obtained in the examples 6-9 of manufacture. As a result was shown in Table -3, the peel strength after 2-hour heat-treatment is strong, and bridge formation of 90 degrees C was insufficient, and the examples 3 of a comparison were the peel strength of 20 minutes after, and the thing which \*\* arrival is accepted and cannot use a part of removability as an object for surface-protection films, either. The example 4 of a comparison had the too strong peel strength after 2-hour heat-treatment at the peel strength of 20 minutes after, and 90 degrees C, and was inadequate, and was what \*\*\*\*\* arrival is accepted and cannot use removability as an object for surface-protection films, either. [ of bridge formation ] The example 5 of a comparison had the too strong peel strength after 2-hour heat-treatment at the peel strength of 20 minutes after, and 90 degrees C, and was inadequate, \*\* arrival was accepted also for a part of removability, and blistering was also accepted. [ of bridge formation ] It was what cannot be used as an object for surface-protection films. Although the peel strength of 20 minutes after of the example 6 of a comparison was good, bridge formation progressed too much and the peel strength after 2-hour heat-treatment was accepted for past [ weakness ], blistering, or tunneling at 90 degrees C.

[0032]

[Table 3]

		架橋剤		引張強度 (N/m)		フクレ	再剥離性	保持力 (80°C)		
		種類	添加剤 (部)	20分後	80°C 熱処理後			1日後	3日後	7日後
実施例	1	A-1	B-1 0.5	48	140	なし	良好	0mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							
			C-2 -							
	2	A-1	B-1 0.5	40	108	なし	良好	0mm	0mm	0mm
			C-1 -							
			C-2 2.0							
	3	A-1	B-1 0.02	39.2	112	なし	良好	0mm	0mm	0mm
			C-1 1.5							
	4	A-2	B-1 0.5	32	84	なし	良好	0.5mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							
	5	A-3	B-1 0.5	20.4	52	なし	良好	0mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							
	6	A-4	B-1 0.5	19.6	52	なし	良好	0mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							
	7	A-5	B-1 0.5	39.2	116	なし	良好	1.0mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							
比較例	1	A-1	B-1 1.0	588	760	なし	全面剥離	20秒	90秒	50秒
			C-1 -							
			C-2 -							
	2	A-1	B-1 -	80	320	なし	1部剥離	2,000秒	2,900秒	5mm
			C-1 2.0							
	3	A-6	B-1 0.5	156	356	なし	1部剥離	3,000秒	6mm	3mm
			C-1 1.0							
	4	A-7	B-1 0.5	520	680	なし	全面剥離	120秒	150秒	150秒
			C-1 1.0							
	5	A-8	B-1 0.5	400	480	有り	1部剥離	1,200秒	2,500秒	3,000秒
			C-1 1.0							
	6	A-9	B-1 0.5	12	4	有り	トンネリングの跡残る	0mm	0mm	0mm
			C-1 1.0							

[0033] The following cable address showed the class of cross linking agent among Table -3.

B-1: Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make Trade-name aluminum chelate AC-1: Asahi Chemical Industry Co., Ltd. make Trade-name duranate 24A-100C-2: Japan polyurethane incorporated company make Trade name coronate L [0034] Each trial is performed after carrying out predetermined time neglect of the surface-protection film obtained in the test-method example and the example of a comparison into the ambient atmosphere of 23 degrees C and 65%RH.

1. Peel Strength (N/m)

What was left for seven days is used for the sample of the surface-protection film with which the trial was presented into 23 degrees C and 65%RH, and a test method is JIS. It carries out according to Z0237 adhesive tape and a pressure sensitive adhesive sheet test method.

\*\* Cut an after [ 20 minutes ] peel strength sample to 25mm width of face, stick on a stainless plate, and carry out measurement after

neglect for 20 minutes into 23 degrees C and 65%RH.

\*\* Take out in 23 degrees C and 65%RH, and carry out measurement after 1-hour neglect into this ambient atmosphere, after cutting the peel strength sample after 90-degree-C heat treatment to 25mm width of face, sticking on a stainless plate and leaving it in a 90-degree C thermostat immediately for 2 hours.

2. Take out in 23 degrees C and 65%RH, and observe the existence of generating, such as blistering and tunneling, and the condition of the re-exfoliation when removing visually in this ambient atmosphere, after sticking the surface-protection film left for seven days in blistering, 23 degrees C of removability trials, and 65%RH on a polarizing plate and leaving it with a 90-degree C thermostat for 24 hours.

3. Stick the sample immediately left for one day, three days, and seven days in 23 degrees C and 65%RH after holding power trial surface-protection film production on a stainless plate so that it may become 25mmx25mm area. Distance (mm) measurement from which it shifted of time amount (second) until it falls in a 80-degree C thermostat, applying a 1kg load, or 60 minutes after is carried out. The thing which has a large distance which fell or shifted means a late thing, and its bridge formation rate is not suitable for the purpose of this invention.

[0035]

[Effect of the Invention] As shown in an example, the binder constituent of this invention has moderate peel strength, has blistering, removability, and holding power, and they can be advantageously used for it as objects for surface-protection films, such as a surface-protection film especially a polarization film, a plastic sheet, home electronics, an automobile, and electronic equipment.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-240830

(P2001-240830A)

(43) 公開日 平成13年9月4日 (2001.9.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 J 133/06

7/02

識別記号

F I

C 0 9 J 133/06

7/02

テ-マコ-ト\* (参考)

4 J 0 0 4

Z 4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-50941 (P2000-50941)

(22) 出願日 平成12年2月28日 (2000.2.28)

(71) 出願人 000105877

サイデン化学株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目4番7号

(72) 発明者 緑川 明

埼玉県浦和市辻7丁目14番2号 サイデン  
化学株式会社内

(72) 発明者 小川 博史

埼玉県浦和市辻7丁目14番2号 サイデン  
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物および表面保護フィルム

(57) 【要約】

【課題】 適度な剥離強度と経時的変化が少なく、剥離時に被着体表面を汚染しない、加えて、加熱処理時のフクレやトンネリング現象のない表面保護フィルム用粘着剤組成物の提供。

【解決手段】 (1) アルキル基の炭素数が4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(2) アミド基を含有する共重合可能な単量体、(3) 水酸基を含有する共重合可能な単量体からなるアクリル系共重合体(A)に、金属キレート化合物(B)および、イソシアネート化合物(C)を加えてなる粘着剤組成物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) アルキル基の炭素数が4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル85～99.8重量%、(2) アミド基を含有する共重合可能な単量体0.1～5重量%、(3) 水酸基を含有する共重合可能な単量体0.1～10重量%からなるアクリル系共重合体(A)に、金属キレート化合物(B)およびイソシアネート化合物(C)を含有してなる表面保護フィルム用粘着剤組成物。

【請求項2】 金属キレート化合物(B)およびイソシアネート化合物(C)の添加量が、アクリル系共重合体(A)の固形分100重量部に対して、それぞれ金属キレート化合物(B)が固形分で0.01～2重量部、イソシアネート化合物(C)が固形分で0.1～5重量部である請求項第1項記載の粘着剤組成物。

【請求項3】 請求項第1項ないし第2項の何れかの項に記載の粘着剤組成物をプラスチックフィルムに塗布してなるプラスチック製品や金属製品の保護に用いる表面保護フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック製品や金属製品の保護に適した適度な接着力と剥離性に優れた表面保護フィルム用粘着剤組成物および、該組成物を塗布した表面保護フィルムに関するものである。本発明の表面保護フィルムは、特に偏光フィルム、プラスチック板、家電製品、自動車さらに電子機器などの表面保護フィルムとして使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、プラスチック板や金属製品などを保護するための表面保護フィルム用粘着剤としては、耐候性や透明性の点からアクリル系粘着剤が多く使用されている。アクリル系粘着剤としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体とカルボキシ基、水酸基、エポキシ基などの官能基を含有する単量体を共重合させた粘着剤組成物をポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、金属キレート化合物などで架橋させたものが使用される。これらアクリル系粘着剤では、貼付初期と経時の剥離強度の差を少なくし再剥離性を向上させ、被着体への濡れを抑制し、さらに剥離後の被着体表面への汚染をなくするために架橋剤を多く使用して凝集力を高く設定するのが一般的である。

【0003】しかしながら、アクリル系粘着剤では、単に架橋度合を高くして剥離強度を下げた場合、貼付後の加熱処理による被着体の表面の水分、被着体内部から発生するガスや基材フィルムの収縮などにより、フクレやトンネリングの現象が起こる。これらの現象を防ぐためには、硬化剤の使用量を少なくして架橋度合を下げて濡れ性を向上させればよいが、しかし、そのために架橋速度が遅くなるために、粘着剤塗工品を加熱熟成したり、

室温で長期間養生する必要があった。このことは在庫量が増大するとか、納期が遅れるなどの問題がある。

【0004】それらのことを解決するために多くの手段が検討されてきた。例えば特開昭63-130686号公報では、アクリル酸アルキルエステルと水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとの共重合体に金属キレートを添加してなる粘着剤組成物が開示されている。特開昭64-185号公報では、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルとアクリル酸アルキルエステルをモノマー成分とするアクリル系共重合体に金属キレート化合物とイソシアネート化合物を添加してなる粘着剤組成物が開示されている。特開平2-292382号公報では、アミド基を含有する官能基モノマーと(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーとを共重合して得られるアクリル系共重合体に架橋剤(多官能性イソシアネート化合物や多官能性エポキシ化合物)を添加してなる感圧接着剤組成物が開示されている。いずれも架橋速度が遅く、長い養生期間を必要とする欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、適度な剥離強度と経時の変化の少ない、剥離後の被着体表面への汚染のない、さらに加熱処理時のフクレやトンネリングの現象のない表面保護フィルム用粘着剤組成物を提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するために、発明者らは、アミド官能基を含む特定の架橋方式からなる粘着剤組成物が、架橋速度が速く養生期間を短縮でき、また、貼付初期と経時の剥離強度の差が少なくなること、さらに、剥離後の被着体表面への汚染がないことを見出し本発明に至った。

【0007】すなわち、本発明は、(1) アルキル基の炭素数が4以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル85～99.8重量%、(2) アミド基を含有する共重合可能な単量体0.1～5重量%、(3) 水酸基を含有する共重合可能な単量体0.1～10重量%からなるアクリル系共重合体(A)に、金属キレート化合物(B)およびイソシアネート化合物(C)を含むものであり、さらに 金属キレート化合物(B)およびイソシアネート化合物(C)の添加量が、アクリル系共重合体(A)の固形分100重量部に対して、それぞれ金属キレート化合物(B)が固形分で0.01～2重量部、イソシアネート化合物(C)が固形分で0.1～5重量部含有してなる粘着剤組成物である。さらに、該粘着剤組成物をプラスチックフィルムに塗布したプラスチック製品や金属製品の保護に用いられる表面保護フィルムである。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成を詳しく説明する。本発明に使用する(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が4以上、好ましくは4

～14のものであり、具体的には、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基を有する炭素数4～14のアルキルアルコールと(メタ)アクリル酸のエステル化合物であり、少なくとも2種以上併用して使用することができる。なお、アルキル基は直鎖でも分岐鎖でも使用することができる。該アクリル酸アクリルエステルの使用量が85重量%より少ない場合は、剥離強度が低く被着体からの浮きや剥れを生じやすい。

【0009】本発明に使用するアミド基を含有する共重合可能な単量体は、分子内にアミド結合を有する単量体であり、本発明において重要な役割をするものである。すなわち架橋剤を添加した際に架橋速度が速く、養生期間が短くなり、さらに加熱処理時のフクレやトンネリングの発生をなくするために必要な官能性単量体である。アミド基を含有する共重合可能な単量体は、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-モルホリン、ジアセトン(メタ)アクリルアミドなどが挙げられ、これらの群より選ばれた少なくとも1種以上使用することができる。アミド基を含有する共重合可能な単量体の使用量は、0.1～5重量%である。その使用量が0.1重量%より少ない場合、架橋剤を添加した際に架橋速度が遅く、長い養生期間が必要になる。その使用量が5重量%より多い場合は、粘着剤の製造時にゲル化を生じる傾向にあり、架橋剤を使用した際には、ポットライフが短く、凝集力も高くなり過ぎ剥離強度が低下し、フクレやトンネリングの原因になる。

【0010】本発明に使用する水酸基を含有する共重合可能な単量体は、具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらの群より選ばれた少なくとも1種以上使用することができる。水酸基を含有する共重合可能な単量体の使用量は、0.1～10重量%である。その使用量が0.1重量%より少ない場合、架橋剤を添加した場合に十分な凝集力が得られず、特に高温時における剥離強度が高くなり、凝集破壊により被着体へ糊の転着が起こる。その使用量が10重量%より多い場合は、粘着剤の製造時にゲル化を起こしやすく、架橋剤を添加したときには、ポットライフが短く、凝集力が高くなり過ぎ剥離強度が低下する。

【0011】本発明に使用する金属キレート化合物(B)は、アセチルアセトン金属キレート化合物が好ま

しく、金属としては、ニッケル、アルミニウム、クロム、鉄、チタン、亜鉛、コバルト、マンガン、銅、スズ、ジルコニウムなどが使用できる。具体的には、第二鉄トリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。この金属キレート化合物(B)の添加量は、アクリル系共重合体(A)の固形分100重量部に対して固形分で0.01～2重量部である。好ましくは0.02～1重量部である。その添加量が0.01重量部より少ないと十分な架橋効果が得られない。その添加量が2重量部を超えると、ポットライフが短く、凝集力も高くなり過ぎ剥離強度が低下し、フクレやトンネリングの原因になる。

【0012】本発明に使用するイソシアネート化合物(C)は、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する汎用のイソシアネートが使用できる。具体的には、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソプロピルジイソシアネートおよび、これらから変性されたプレポリマーなどを使用することができる。特にヘキサメチレンジイソシアネート系やイソプロピルジイソシアネート系の無黄変タイプが好ましい。このイソシアネート化合物(C)は、先に金属キレート化合物(B)のみによって架橋された共重合体の弱点である耐熱凝集力、接着力の低下および、高温多湿下での凝集力の低下を防止するために必要である。イソシアネート化合物(C)の添加量は、アクリル系共重合体(A)の固形分100重量部に対して固形分で0.1～5重量部である。好ましくは0.5～3重量部である。その添加量が0.1重量部より少ないと加熱後の粘着シートの接着力や高温多湿時の凝集力が低下し、その添加量が5重量部を超えると架橋が進みすぎ粘着シートの剥離強度が低下する。

【0013】本発明の粘着剤組成物は、該粘着剤をポリエステルフィルムに塗工して23℃、65%RH中に7日間養生した後の試料シートをステンレス板に貼り合わせた時の剥離強度が3.92～58.8N/m(JIS

Z0237粘着テープ・粘着シート試験方法に準じて測定)であり、さらに、90℃、2時間加熱処理後の剥離強度が加熱前の剥離強度の2.5～3.0倍以内である特徴を有する。剥離強度が3.92N/mより低い場合は、被着体からの浮きや剥れを生じやすい。58.8N/mを超える場合は、保護フィルムを剥がす際に被着体を汚染したり、剥がす際の作業性が悪くなる。また、90℃、2時間加熱処理後の剥離強度が加熱前の2.5～3.0倍より低い場合には、フクレやトンネリングの原因になり実用上好ましくなく、2.5～3.0倍を超える場合は、再剥離性が劣り、被着体を汚染したりする恐れがある。

【0014】従来は、7～10日の養生期間が必要であったが、本発明の粘着剤組成物は、3日程度の養生期間で定常的な性能に到達する。養生が不十分な場合は、粘着剤の性能試験の保持力試験において、落下またはズレなどを短時間で引き起こす結果となる。従って、養生期間は、保持力試験で推定することができる。保持力試験法を説明すると、粘着剤組成物をポリエステルフィルムに塗工して得た粘着シートを23℃、65%RH中に放置し、JIS Z0237粘着テープ粘着シート試験方法に準じて、80℃、1Kg荷重下で60分以内での落下時間、あるいは、60分後のズレを測定する。

【0015】本発明の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、アミド基を含有する共重合可能な単量体および、水酸基を含有する共重合可能な単量体からなるアクリル系共重合体(A)は、通常の塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などで製造することができるが、好ましくは溶液重合である。重合溶剤としては、酢酸エチル、トルエン、ヘキサン、アセトンなどの通常の有機溶剤を使用することができる。また重合に使用する重合開始剤は、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイドなどの過酸化化合物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリルなどのアゾビス化合物など油溶性の開始剤を使用することができる。

【0016】本発明のアクリル系共重合体(A)の粘着性を調整する目的で必要に応じ種々のものを配合してもよい。配合に使用される具体例としては、テルペン系、テルペンフェノール系、クマロンインデン系、スチレン系、ロジン系、キシレン系、フェノール系、石油系などの粘着付与剤、メラミン樹脂、アミンエポキシ樹脂、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、顔料などが挙げられる。

【0017】本発明の粘着剤組成物を、各種プラスチックフィルム基材に塗布して表面保護フィルムを得る。基材としてはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリスチレンなどのフィルムあるいはこれらの複合フィルムなどが使用できる。粘着剤を塗布するに先立ち、密着性を向上させるためプラスチックフィルムの表面にコロナ処理などを行って使用することができる。また、シリコン剥離剤、ウレタン、シリコンアクリル樹脂などで背面処理されたプラスチックフィルムを使用することができる。さらに、塗布されたプラスチックフィルムは汎用のシリコン剥離紙、シリコン剥離フィルムなどで粘着層を保護することもできる。

【0018】本発明の粘着剤組成物は、通常使用されている塗布装置、例えばロール塗布装置などで塗工することができる。塗布量は、使用される用途により異なるが塗布厚として通常5～300μmである。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例において詳しく説明するが、本発明はこれによって制限されるものではない。なお、実施例および比較例における部もしくは%とあるのは特にことわりのない限り、重量部または重量%を示す。

【0020】製造例1(アクリル系共重合体A-1)  
攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えた反応装置に、窒素ガスを封入後、酢酸エチル90部、2-エチルヘキシルアクリレート60部、ブチルアクリレート36.5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3部、アクリルアミド0.5部、重合開始剤アゾビスイソブチロニトリル0.2部を仕込む。攪拌しながら酢酸エチルの還流温度で7時間反応する。反応終了後、トルエン95部を添加して室温まで冷却する。粘度4,500mPa・s、固形分35.0%であるアクリル系共重合体A-1を得た。

【0021】製造例2～9(アクリル系共重合体A-2～A-9)

製造例1と同様の方法にて、表-1および表-2に示すように単量体の種類および量を変える以外は全く同様にアクリル系共重合体A-2～A-9を得た。

【0022】

【表1】

単量体組成物	表-1				
	製造例A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
LMA	-	36.5	-	98.3	-
2EHA	60	60	93.8	-	80
BA	36.5	-	-	-	16
2HEA	3	3	6	0.5	0.5
AM	0.5	0.5	0.2	3	-
DAAM	-	-	-	-	3.5
AAc	-	-	-	-	-
合計(%)	100	100	100	100	100
粘度(mPa・s)(30℃)	4,500	1,200	3,100	900	3,100
固形分(%)	35.0	34.5	35.0	39.0	34.8

【0023】

【表2】

単量体組成物	表-2			
	製造例A-6	A-7	A-8	A-9
LMA	-	-	-	-
2EHA	60	60	60	80
BA	37	37	27	27.9
2HEA	3	-	-	12
AM	-	3	-	0.1
DAAM	-	-	-	-
AAc	-	-	3	-
合計(%)	100	100	100	100
粘度(mPa・s)(30℃)	4,600	5,800	9,300	9,000
固形分(%)	34.8	35.0	34.7	32.9

【0024】表-1および表-2中、単量体組成物の種類を下記の略号で示した。

LMA : ラウリルメタクリレート  
2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート  
BA : ブチルアクリレート  
2HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート  
AM : アクリルアミド  
DAAM : ジアセトンアクリルアミド  
AAc : アクリル酸

【0025】実施例1

実施例1は、製造例1で得られたアクリル系共重合体A-1の固形分100部に対して、架橋剤として金属キレート化合物であるアルミニウムトリセチルアセネー

ト(川研ファインケミカル株式会社製 商品名アルミキレートA)0.5部、さらにイソシアネート化合物であるヘキサメチレンジイソシアネートのピウレットタイプ(旭化成工業株式会社製 商品名デュラネート24A-100)1.0部を添加して、充分に混合して得た。得られた粘着剤組成物を90℃の乾燥機で60秒乾燥させた後の厚さが25μm(dry)になるように、25μm厚のポリエステルフィルムに塗工した。乾燥後、シリコンコートされた38μm厚のポリエステルフィルムセパレーターをあて、表面保護フィルムを作製した。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度は、適度な強度であった。さらにフクレもなく、再剥離性も良好であった。塗工後1、3、7日後の保持力試験において、いずれもズレがないことから架橋速度が速く、長い養生期間を必要としない粘着剤組成物であることが分かる。

#### 【0026】実施例2

実施例2は、実施例1の架橋剤のイソシアネート化合物をトリレンジイソシアネート(日本ポリウレタン株式会社製 商品名コロネートL)に変えて2部使用した以外は実施例1と全く同様にして表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度は、適度な強度であった。さらにフクレもなく、再剥離性も良好であった。保持力試験から架橋速度が速く、長い養生期間を必要としない粘着剤組成物であった。

#### 【0027】実施例3

実施例3は、実施例1の架橋剤の添加量を変える以外は実施例1と全く同様にして表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度は、適度な強度であった。さらにフクレもなく、再剥離性も良好であった。保持力試験から架橋速度が速く、長い養生期間を必要としない粘着剤組成物であった。

#### 【0028】実施例4~7

実施例4~7は、製造例2~5で得られたアクリル系共重合体A-2~A-5に実施例1と同じ架橋剤を使用し、同様な方法で表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度は、適度な強度であった。さらにフクレもなく、再剥離性も良好であった。保持力試

験から架橋速度が速く、長い養生期間を必要としないで粘着剤組成物であった。

#### 【0029】比較例1

比較例1は、実施例1の架橋剤のうち金属キレートであるアルミニウムトリシアセチルアセトネートだけを1部使用する以外は、実施例1と同様にして表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が強すぎ、架橋が不十分で、再剥離性も全面に転着が認められ表面保護フィルム用としては使用できないものであった。

#### 【0030】比較例2

比較例2は、実施例1の架橋剤のうちイソシアネート化合物であるヘキサメチレンジイソシアネートだけを2部使用する以外は、実施例1と同様にして表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が強く、転着が認められた。さらに架橋が遅く、長い養生期間が必要であり、表面保護フィルム用としては使用できないものであった。

#### 【0031】比較例3~6

比較例3~6は、製造例6~9で得られたアクリル系共重合体A-6~A-9に実施例1と同じ架橋剤および同じ量を使用して同様な方法で表面保護フィルムを得た。結果は表-3に示すように、比較例3は、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が強く架橋が不十分であり、また再剥離性も一部転着が認められ表面保護フィルム用としては使用できないものであった。比較例4は、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が強すぎ、架橋が不十分であり、また再剥離性も全面転着が認められ表面保護フィルム用としては使用できないものであった。比較例5は、20分後の剥離強度および90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が強すぎ、架橋が不十分であり、再剥離性も一部転着が認められたし、フクレも認められた。表面保護フィルム用としては使用できないものであった。比較例6は、20分後の剥離強度は、良好であったが、架橋が進み過ぎ、90℃で2時間加熱処理後の剥離強度が弱すぎ、フクレやトンネリングが認められた。

#### 【0032】

【表3】

表-3

		共重合体組成物		無溶剤添加剤		割断強度(N/m)		特性試験		保持力(80℃)								
				90℃熱処理後		20分後		フクレ		両面噴射		1日後			2日後		7日後	
実施例	1	A-1	B-1	0.5	48	140	なし	良好	0mm	0mm	0mm							
			C-1	1.0														
			C-2	-														
	2	A-1	B-1	0.5	40	108	なし	良好	0mm	0mm	0mm							
			C-1	-														
			C-2	2.0														
	3	A-1	B-1	0.02	38.2	112	なし	良好	0mm	0mm	0mm							
			C-1	1.5														
			C-2	-														
	4	A-2	B-1	0.5	32	84	なし	良好	0.5mm	0mm	0mm							
			C-1	1.0														
			C-2	-														
5	A-3	B-1	0.5	20.4	52	なし	良好	0mm	0mm	0mm								
		C-1	1.0															
		C-2	-															
6	A-4	B-1	0.5	10.8	52	なし	良好	0mm	0mm	0mm								
		C-1	1.0															
		C-2	-															
7	A-5	B-1	0.5	39.2	116	なし	良好	1.0mm	0mm	0mm								
		C-1	1.0															
		C-2	-															
比較例	1	A-1	B-1	1.0	588	780	なし	全面剥離	20秒	30秒	30秒							
			C-1	-														
			C-2	-														
	2	A-1	B-1	-	80	320	なし	1部剥離	2,000秒	2,800秒	5mm							
			C-1	2.0														
			C-2	-														
	3	A-5	B-1	0.5	158	358	なし	1部剥離	3,000秒	6mm	3mm							
			C-1	1.0														
			C-2	-														
	4	A-7	B-1	0.5	520	680	なし	全面剥離	120秒	150秒	150秒							
			C-1	1.0														
			C-2	-														
5	A-8	B-1	0.5	400	480	有り	1部剥離	1,200秒	2,500秒	3,000秒								
		C-1	1.0															
		C-2	-															
6	A-9	B-1	0.5	12	4	有り	トンネリングの発生	0mm	0mm	0mm								
		C-1	1.0															
		C-2	-															

【0033】表-3中、架橋剤の種類を下記の略号で示した。

B-1: 川研ファインケミカル株式会社製 商品名アル  
ミキレートA

C-1:旭化成工業株式会社製 商品名デュラネート2  
4A-100

C-2: 日本ポリウレタン株式会社製 商品名コロネートⅠ

【0034】試験方法

実施例および比較例で得た表面保護フィルムを23℃、65%RHの雰囲気中に所定時間放置した後各試験を行う。

## 1. 剝離強度 (N/m)

試験に供した表面保護フィルムの試料は、23℃、65%RH中に7日間放置したものを使用し、試験方法は、JIS Z0237粘着テープ・粘着シート試験方法に準じて行う。

## ①20分後剝離強度

試料を25 mm幅に切断してステンレス板に貼付し、23℃、65%RH中に20分間放置後測定をする。

### ②90℃熱処理後の剥離強度

試料を25 mm幅に切断してステンレス板に貼付し、直ちに90℃の恒温槽に2時間放置した後、23℃、65%

\*%RH中に取り出し、同雰囲気中に1時間放置後測定をする。

## 2. フクレ、再剥離性試験

20 23℃、65%RH中に7日間放置した表面保護フィルムを偏光板に貼付した後、90℃の恒温槽で24時間放置した後、23℃、65%RH中に取り出し、同雰囲気中でフクレ、トンネリングなどの発生の有無および剥がしたときの再剥離の状態を目視で観察する。

### 3. 保持力試験

表面保護フィルム作製後すぐ23℃、65%RH中に1日、3日、7日間放置した試料を、25mm×25mmの面積になるようにステンレス板に貼付する。80℃の恒温槽中で1Kgの荷重をかけて落下するまでの時間(秒)、または60分後のズレた距離(mm)測定する。落下したり、ズレた距離が大きいものは架橋速度が遅いことを意味し本発明の目的にはそぐわない。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】本発明の粘着剤組成物は、実施例に示すように、適度な剥離強度を有し、フクレ、再剥離性および保持力を有しており、表面保護フィルム、特に偏光フィルム、プラスチック板、家電製品、自動車、電子機器などの表面保護フィルム用として有利に使用することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J004 AA02 AA10 AB01 CA04 CA05  
CA06 CC02 FA04  
4J040 DF031 EF262 EF292 EF302  
GA05 GA15 GA22 HD43 KA16  
KA23 LA06 MA02 MA10 MB03  
NA05 NA16 NA19